

Beiträge zur Elektronenemission von Metalloxyden, Legierungen und Metallkarbiden

Krautz, Erich
Lautz, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 2, 1950,
S. 192-198



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Beiträge zur Elektronenemission von Metalloxyden, Legierungen und Metallkarbiden

Von **Erich Krautz** und **Günter Lautz**

Mit 8 Abbildungen

Vorgelegt von Herrn **E. Justi**

Summary: Contributions are given concerning thermionic emission of metal oxides, alloys and metal carbides. It seems to be more convenient to characterize the emission power of such substances by a temperature of optimal electron emission and an emission image instead of giving merely an average value of the work function. On account of the formula for thermionic electron emission a linear relation can be expected between the average value of the work function and the temperature of optimal thermionic emission. Alloys of Cr especially with Fe and Ni show a decomposition for higher temperatures caused by evaporation and migration of Cr on the emitting surface. The thermionic emission of the measured metal carbides is much smaller than that of the alkaline earth oxides and is diminished too by oxidizing processes during the heating of the cathodes.

I. Grundsätzliches zur Elektronenaustrittsarbeit bei Halbleitern und Legierungen

Das Glühelektronen-Emissionsvermögen der Metalle wird gemäß der Richardson-Dushman'schen Beziehung für die Sättigungsstromdichte als Funktion der Temperatur

$$J = A \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-w}{kT}}$$

üblicherweise durch die Angabe einer Elektronenaustrittsarbeit w und einer Mengenkonzanten A charakterisiert. Nach der Elektronentheorie der Metalle soll diese Konstante A für alle Metalle einen universalen Wert besitzen. Die experimentell bestimmten Werte weichen indessen von den theoretischen, mit Hilfe der Fermi-Statistik berechneten, z.T. sehr beträchtlich ab, wie H. Fröhlich¹⁾ in seinem Buch ausführlich nachgewiesen hat. Immerhin werden die gemessenen Werte für A und w zumeist als reine Materialkonstanten gewertet. Während diese Auffassung für reine, einkristalline Metalle mit genügend glatter Oberfläche und einheitlicher Kristallorientierung^{2) 3) 4) 5) 6)} experimentell als angenähert bestätigt angesehen werden kann, ist sie bei polykristallinen Metallkathoden, Legierungen und Halbleitern nicht aufrecht zu erhalten. Vor allem bei den für viele physikalische und technische Zwecke verwendeten, als Überschußhalbleiter anzusehenden Oxydkathoden haben die elektronenmikroskopisch aufgenommenen Emissionsbilder überzeugend gezeigt, daß die einzelnen Bezirke der Kathodenoberfläche außerordentlich große Unterschiede in ihrem Elektronenemissionsvermögen aufweisen, die durch große Unterschiede der Elektronenaustrittsarbeit für die verschiedenen Oberflächenbereiche und durch die dadurch erzeugten Oberflächenfelder bedingt

sind, was auch S. W agener⁷⁾ zur Erklärung heranzieht. Es ist also bei solchen Oxydkathoden höchstens eine mittlere Austrittsarbeit anzugeben, die aus sehr stark streuenden Werten zu berechnen ist. Darüber hinaus haben eingehende neue Untersuchungen ergeben, daß die chemische und physikalische Vorbehandlung und Struktur der Oxydschicht, ihre Oberflächenbeschaffenheit und ihre elektrische Leitfähigkeit und damit die innere Elektronenablösearbeit von entscheidendem Einfluß auf die äußere Elektronenemission sind. Das Emissionsvermögen ist daher keineswegs nur durch Art und chemische Zusammensetzung des Halbleiters allein bestimmt. Die experimentell bestimmten Mengenkonstanten und Austrittsarbeiten sind für Halbleiter somit nicht mehr als reine Materialkonstanten aufzufassen, sondern hängen sehr wesentlich von der Vorgeschichte und dem physikalischen Zustand der emittierenden Festkörper ab.

II. Zur Elektronenemission von Metalloxyden

Es erscheint daher zweckmäßiger, die Emissionsfähigkeit von Nichtmetallen durch emissionsmikroskopische Bilder und Angabe einer Temperatur t_{opt} zu charakterisieren, bei der gleiche optimale Elektronenemission und damit gleiche Bildhelligkeit erzielt wird. Nach dem Emissionsgesetz ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dieser optimalen Betriebstemperatur und der üblicherweise bestimmten mittleren Elektronenablösearbeit der Halbleiter zu erwarten unter der Voraussetzung, daß die Mengenkonstante A für die betrachtete Stoffklasse keine sehr großen Unterschiede aufweist und der zugrunde gelegte Temperaturbereich nicht zu groß gewählt wird. Gleiche Sättigungsstromdichte der Elektronenemission ist unter diesen Bedingungen für verschiedene Stoffe unterschiedlicher Austrittsarbeit dann zu erwarten, wenn $w/kT_{\text{opt}} = \text{const}$ oder $w = c \cdot t_{\text{opt}} + d$ ist. Diese Beziehung konnte für verschiedene Erdalkalimischoxydkathoden gut bestätigt werden. Die Messungen wurden mit einem Emissionsmikroskop mit zwei magnetischen Linsen durchgeführt. Die Trägermetalle wurden den jeweils zu untersuchenden Substanzen angepaßt, bei Erdalkalioxyden wurden z.B. Nickelpilzkathoden, bei den Metallkarbiden Molybdänbänder verwendet. Gleiche Emissionsstromdichte führt zugleich zu gleicher Helligkeit der Emissionsbilder auf dem Leuchtschirm. Die Temperatur der Oxydschicht wurde pyrometrisch bzw. durch Messung der relativen Widerstandsänderung des Glühdrahtes ermittelt. Die gemessenen schwarzen Temperaturen wurden auf wahre Temperaturen umgerechnet. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 1 dargestellt. Als Eichsubstanzen wurden reine Kalzium-, Strontium- und Bariumoxydkathoden gewählt, die in der graphischen Darstellung sehr gut auf einer Geraden liegen. Auf diese Weise lassen sich die mittleren Austrittsarbeiten verschiedener Erdalkali-Mischoxydkathoden sehr gut und schnell abschätzen.

Außer diesen Messungen an den viel verwendeten Erdalkalimischoxydkathoden wurde noch die Elektronenemission von FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 untersucht. Mit zunehmendem Sauerstoffeinbau und damit abnehmender Zahl freier Wertigkeitselektronen und sinkender elektrischer Leitfähigkeit fällt auch die Elektronenemission außerordentlich stark ab und wird hinsichtlich ihrer Verteilung über die gesamte Kathodenoberfläche immer inhomogener,

wie die Abb. 2 für FeO und Abb. 3 für Fe_3O_4 beweisen. Während sich FeO von dem Elektronenemissionsvermögen des reinen Eisens kaum unterscheidet,

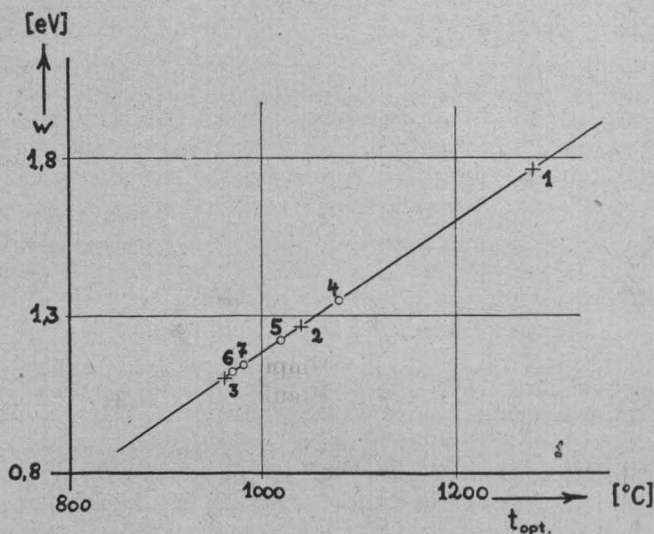


Abb. 1. Bestimmung der mittleren Ablösarbeiten aus den optimalen Betriebstemperaturen für verschiedene Erdalkalioxydkathoden.

- Eichsubstanzen: 1. CaO 2. SrO 3. BaO
 Mischoxydkathoden: 4. $\text{Ba, Sr-Oxyd} + 20\% \text{ CaO-Zusatz}$
 5. Ba, Sr-Oxyd
 6. $\text{Ba-Oxyd mit geringem BeO-Zusatz}$
 7. $\text{Ba-Sr-Oxyd mit geringem CaO-Zusatz}$.

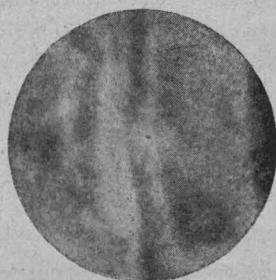


Abb. 2. Elektronenemissionsbild von FeO
 wahre Kathodentemperatur = 1340°C
 elektronenoptische Vergrößerung = 115

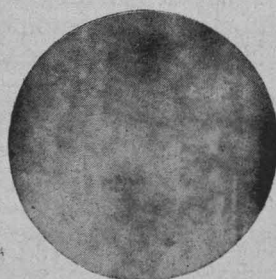


Abb. 3. Elektronenemissionsbild von Fe_3O_4
 wahre Kathodentemperatur = 1380°C
 elektronenoptische Vergrößerung = 105

ist bei Fe_2O_3 bei strenger stöchiometrischer Zusammensetzung praktisch keine Glühelktronenemission mehr nachweisbar. Die ferromagnetischen Eigenschaften des Fe_3O_4 wirken sich auf sein Glühelktronen-Emissionsvermögen nicht aus, da die Glüheltemperatur beträchtlich über der Curie-Temperatur liegt. Im übrigen ist der Befund am Fe_3O_4 verständlich auf Grund seiner Darstellung aus $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

III. Zur Elektronenemission von Legierungen

Untersuchungen an technisch wichtigen Metallegierungen liegen gegenüber denen an reinen Metallen in relativ geringer Anzahl vor. Da die Schmelzpunkte der Legierungskomponenten vielfach so tief liegen, daß bis zu diesen Temperaturwerten noch keine genügend starke Elektronenemission stattfindet, wurde auch in der vorliegenden Arbeit von der Fremdaktivierung durch Bariumüberdampfungs Gebrauch gemacht. Abb. 4 zeigt die Emissionsstruktur eines Zweistoffsystems, bestehend aus 46% Fe und 54% Cr. Bei Atmosphärendruck sind Fe und Cr oberhalb 900° C in jedem Verhältnis mischbar. Aus den elektronenoptischen Abbildungen ergibt sich mit steigender Temperatur eine zunehmende Entmischung der Legierung, aus der das Chrom als diejenige Komponente mit dem höheren Dampfdruck bei der betreffenden Glühtemperatur heraustritt und sich in dünner Schicht auf der Bandoberfläche ausbreitet. Die wesentlich herabgesetzte Austrittsarbeit an diesen überdeckten Flächen ist die sekundäre Ursache für die Struktur des Bildes. Daß es sich in der Tat um eine Chromverdampfung handelt, konnte durch eine chemische Reaktion des Chromspiegels auf der inneren Seite der Wehneltblende und durch die Untersuchung weiterer Chromlegierungen sichergestellt werden.

Die flächenhafte Ausbreitung einer Komponente des Zweistoffsystems ist ja von den thoriierten Wolframdrähten her bekannt. Auch wurde die Oberflächenwanderung von Fremdatomen auf einer Wolframspitze bei höheren



Abb. 4. Elektronenemissionsbild einer Eisen-Chrom-Legierung (54% Cr., 46% Fe)
wahre Kathodentemperatur = 1100° C
elektronenoptische Vergrößerung = 35



Abb. 5. Elektronenemissionsbild der Widerstandslegierung „Cekas“ (60% Ni, 27% Fe, 11% Cr, 2% Mn)
wahre Kathodentemperatur = 1235° C
elektronenoptische Vergrößerung = 35

Temperaturen in jüngster Zeit durch die Arbeiten von E. W. Müller⁸⁾ mit einem Feldemissionsmikroskop in Demonstrationsversuchen sehr schön gezeigt. Naturgemäß ist die Oberflächenwanderung in starkem Maße von der Textur abhängig, wie sich im elektronenoptischen Bild deutlich zeigt.

Bei den Mehrstoffsystemen bereitet die Deutung der Emissionsstrukturen größere Schwierigkeiten, da hier unter Umständen mehr als eine Komponente an der Oberflächenwanderung beteiligt ist. Außerdem kann die Emission eines Anteils der Metallegierung so überwiegen, daß praktisch nur dessen Verteilung allein für die Bildkontraste maßgebend ist, während die übrigen Komponenten nicht näher unterscheidbar sind. Abb. 5 zeigt das Emissionsbild eines Cekas-

bandes (27% Fe, 60% Ni, 11% Cr, 2% Mn) bei einer Temperatur von 1235° C. Zuvor konnte die Entmischung und Änderung des inneren Gefüges im Elektronenbild gut verfolgt werden. Das erstmalige Auftreten der hellen Emissionspunkte lag zwischen 1100° und 1150° C, was in Übereinstimmung mit anderen Chromlegierungen wieder auf eine Zuordnung zum reinen Chrom hinweist.

IV. Zur Elektronenemission von Metallkarbiden

Die Schwermetallkarbide zeichnen sich durch einen hohen Schmelzpunkt, gute chemische Beständigkeit und einen bei den hier angewandten Glüh-temperaturen relativ kleinen Dampfdruck aus. Da nach dem Richardsonschen Gesetz der Emissionsstrom mit der Temperatur stark zunimmt, schienen bei diesen Stoffen die Voraussetzungen für die Elektronenemission besonders günstig. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit den Oxydkathoden zu gewinnen, wurden die Metallkarbide als Pulverpasten auf Molybdänband in Schichtdicken von 100—150 μ kataphoretisch aufgebracht.

Die elektrische Leitfähigkeit der anfangs lockeren Schicht wird bei einer Steigerung der Glüh-temperatur durch das Zusammensintern erhöht, so daß die tatsächlich beobachtete Emissionszunahme verständlich ist. Bei stärkerem Glühen wird die Abtragung der Kathodensubstanz merklich und trägt ihrerseits durch die Verminderung der Schichtdicke zu einer Verbesserung der Emission bei. Dieser Effekt ist bei den Oxydkathoden hinreichend bekannt, doch bleibt die spezifische Emission der Karbide hinter der der Erdalkalioxyde merklich zurück. Ist die Metallkarbidschicht bis auf einige Moleküllagen abgebaut, scheint sich nach dem vorliegenden Bildmaterial bei einigen Karbiden ein Einfluß des Trägermetalls bemerkbar zu machen.

Bevor diese Schichten in dem beschriebenen Maße zerstört sind, zeigen sich innerhalb der einzelnen Substanzen erhebliche Unterschiede in den

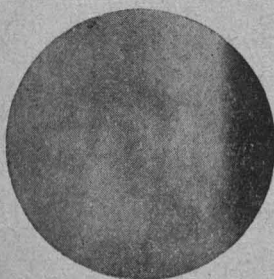


Abb. 6. Elektronenemissionsbild von VC; wahre Kathodentemperatur = 1335° C; elektronenoptische Vergrößerung = 110.



Abb. 7. Elektronenemissionsbild von NbC; wahre Kathodentemperatur = 1245° C; elektronenoptische Vergrößerung = 100.

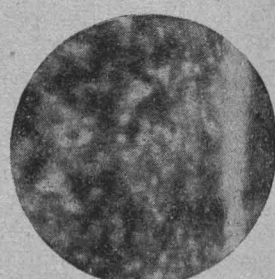


Abb. 8. Elektronenemissionsbild von WC; wahre Kathodentemperatur = 1600° C; elektronenoptische Vergrößerung = 110.

Emissionsbildern (Abb. 6, 7, 8). Im Gegensatz zur einheitlichen Emission des VC zeigt das WC starke Kontraste, während das NbC bezüglich seiner Struktur zwischen beide einzuordnen ist. Die Emissionsfähigkeit nimmt bei den untersuchten Metallkarbiden vom Mo₂C über NbC, VC, WC, TiC zum TaC hin ab, wie entsprechende Aufnahmen gezeigt haben.

Analog den Erscheinungen bei den Oxydkathoden zeigen auch diese metallisch leitenden Verbindungen nach Sauerstoffeinwirkung Vergiftungserscheinungen, die jedoch nicht auf eine Verringerung der Störstellenkonzentration durch den Einbau von Sauerstoffatomen im Innern der Schicht zurückzuführen sind. Vielmehr müssen die in der Schicht ausgelösten Elektronen jetzt eine aufoxydierte Oberfläche durchdringen, die mit der Existenz eines größeren Potentialwalles gleichbedeutend ist, so daß eine Emissionsverminderung resultiert. Bemerkenswert ist im Gegensatz zu den Oxydkathoden eine beträchtliche Kontrasterhöhung innerhalb der Elektronenbilder bei gleicher Glüh-temperatur. Auch ist der Rückgang der Bildintensität selbst bei dem anfälligen WC noch wesentlich geringer als bei den Oxydkathoden.

Über den Einfluß des Kohlenstoffs auf die Glühemission gibt es in der Literatur recht widerspruchsvolle Angaben. Die hier untersuchten Karbide zeigten unter den gleichen Emissionsbedingungen mit wachsendem Zusatz von Kohlenstoff eine Intensitätsabnahme, deren absoluter Betrag je nach Art der Substanz verschieden groß war.

Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse neuerer Untersuchungen der Glühelktronen-Emission von Metalloxyden, Legierungen und Metallkarbiden mitgeteilt. Da nach den emissionsmikroskopischen Aufnahmen das Emissionsvermögen für die verschiedenen Bereiche der Kathodenoberfläche zumeist sehr große Abweichungen zeigt, erscheint es zweckmäßiger, eine Kathode durch ihr Emissionsbild und die Angabe der günstigsten Temperatur zu charakterisieren, bei der gleiche optimale Glühelktronenemission und demzufolge auch gleiche Bildhelligkeit erreicht wird, statt eine Elektronenaustrittsarbeit anzugeben, die lediglich als Mittelwert aus sehr stark streuenden Einzelwerten aufzufassen ist. Zwischen der optimalen Betriebstemperatur und der mittleren Austrittsarbeit besteht bei nicht zu großer Abweichung der Mengenkonstanten und nicht zu großen Temperaturunterschieden eine lineare Beziehung, wie Messungen an Erdalkalioxydkathoden zeigen. Bei den Eisenoxyden tritt mit zunehmender Absättigung freier Valenzen eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und des Elektronenemissionsvermögens ein. Bei Legierungen des Chroms mit Eisen und Nickel wird bei höheren Temperaturen eine Entmischung der Legierung beobachtet, die mit einer Wanderung und Verdampfung des Chroms verbunden ist. Die untersuchten Schwermetallkarbide zeigen durchweg geringere Elektronenemission als die Erdalkalioxyde. Wie bei diesen setzen oxydierende Reaktionsprozesse an den erhitzten Kathoden die Elektronenemission sehr stark herab.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Justi für die Möglichkeit der Durchführung dieser Untersuchungen in seinem Institut für technische Physik, Herrn Dir. Dr. W. Meyer, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit durch Bereitstellung von Oxydpasten und Herrn Prof. Dr. M. Kohler für anregende Diskussionen.

Literatur

- ¹⁾ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Springer 1936.
- ²⁾ E. W. Müller, Z. f. Phys. **102**, 743 (1936).
- ³⁾ Ders., Naturwiss. **27**, 820 (1939).
- ⁴⁾ M. H. Nichols, Phys. Rev. **57**, 297 (1940).
- ⁵⁾ B. Mrowka, Z. f. techn. Phys. **18**, 572 (1937).
- ⁶⁾ J. N. Stranski u. R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **1**, 153 (1947).
- ⁷⁾ S. Wagener, Die Oxydkathode, 1. Teil, J. A. Barth (1948).
- ⁸⁾ E. W. Müller, Z. f. Phys. **126**, 642 (1949).